

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-171653

(43)Date of publication of application : 20.06.2003

---

(51)Int.Cl.

C09K 3/14  
B24B 37/00  
B24B 57/02  
H01L 21/304

---

(21)Application number : 2001-370215

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 04.12.2001

(72)Inventor : KAYANE KANJI  
ASHIZAWA TORANOSUKE

---

## (54) CMP ABRASIVE AND METHOD OF ABRADING SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide CMP (chemical mechanical polish) abrasive wherein a problem is solved by lowering a content by percentage of a particle having a large particle size in the abrasive.

SOLUTION: The CMP abrasive comprises a cerium oxide particle wherein the content by percentage of a particle having a secondary particle size of not less than 3 μm is not more than 1%, a dispersant, and water.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-171653  
(P2003-171653A)

(43)公開日 平成15年6月20日(2003.6.20)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 D 3 C 0 4 7
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H 3 C 0 5 8
57/02		57/02	
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 D
			6 2 2 X
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)			

(21)出願番号 特願2001-370215(P2001-370215)

(22)出願日 平成13年12月4日(2001.12.4)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 茅根 環司

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社山崎事業所内

(72)発明者 芦沢 寅之助

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社山崎事業所内

Fターム(参考) 3C047 FF08 GG20

3C058 AA07 CA01 DA02 DA12

(54)【発明の名称】 CMP研磨剤及び基板の研磨法

(57)【要約】

【課題】 研磨剤中の大粒径粒子の含有率を低くすることにより問題点を解決する、CMP研磨剤を提供する。

【解決手段】 酸化セリウム粒子において二次粒子径が3  $\mu$ m以上の粒子含有率が1%以下である、酸化セリウム粒子、分散剤および水を含むCMP研磨剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化セリウム粒子において二次粒子径が  $3\mu\text{m}$  以上の粒子含有率が 1% 以下である、酸化セリウム粒子、分散剤および水を含む CMP 研磨剤。

【請求項 2】 酸化セリウム粒子において二次粒子径が  $3\mu\text{m}$  以上の粒子含有率が 1% 以下である、酸化セリウム粒子、分散剤および水を含む CMP 研磨剤を研磨定盤上の研磨パッドに供給することにより、酸化セリウム粒子の酸化珪素絶縁膜表面への付着を抑制し、酸化珪素絶縁膜が形成された半導体チップである基板の被研磨面と研磨パッドを相対運動させて研磨することを特徴とする基板の研磨方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子製造技術である基板表面の平坦化工程、特に、層間絶縁膜の平坦化工程、シャロー・トレンチ分離の形成工程等において使用される CMP 研磨剤。およびこれら CMP 研磨剤を使用した基板の研磨方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】超大規模集積回路製造の分野において、実装密度を高めるために種々の微細加工技術が研究、開発されており、すでに、デザインルールは、サブハーフミクロンのオーダーになっている。このような厳しい微細化の要求を満足するために開発されている技術の一つに CMP 技術がある。この技術は、半導体装置の製造工程において、露光を施す層を完全に平坦化し、露光技術の負担を軽減し、歩留まりを安定させることができるため、例えば、層間絶縁膜の平坦化、シャロー・トレンチ分離等を行う際に必須となる技術である。

【0003】半導体装置の製造工程において、プラズマ-CVD (Chemical Vapor Deposition、化学的蒸着法)、低圧-CVD 等の方法で形成される酸化ケイ素絶縁膜等を平坦化するための CMP 研磨剤としては、従来、ヒュームドシリカを研磨粒子とする pH が 9 を超えるアルカリ性のシリカ系研磨剤が広く用いられてきた。一方、フォトリソマスクやレンズ等のガラス表面研磨剤として多用されてきた酸化セリウムを研磨粒子とする研磨剤が近年 CMP 研磨剤として注目されるようになった。この技術は、例えば特開平 5-326469 号広報に開示されている。酸化セリウム系研磨剤はシリカ系研磨剤と比べて酸化珪素膜の研磨速度が速く、研磨傷も比較的少ないという点で優るため種々の適用検討がなされ、その一部は半導体用研磨剤として実用化されるようになってきている。この技術は、例えば特開平 9-270402 号広報に開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年、半導体素子の多層化・高精細化が進むにつれ、半導体素子の歩留まりおよびスループットの更なる向上が要求されるようになって

てきている。それに伴い研磨剤を用いた CMP プロセスに対しても、研磨傷フリーで且つより高速な研磨が望まれるようになってきている。酸化セリウム研磨剤を用いた CMP プロセスにおいて研磨傷をさらに低減する方法としては、研磨圧力もしくは定盤回転数低減といったプロセス改良法や、砥粒の濃度もしくは密度低減といった研磨剤改良法があげられる。しかし、これらの改良法を用いた場合には研磨速度が低下してしまうため、低研磨傷と高研磨速度の両立が達成できないという問題点があった。本発明は、研磨剤中の大粒径粒子の含有率を低くすることにより上記問題点を解決する、CMP 研磨剤を提供するものである。

## 【0005】

【問題を解決するための手段】本発明は、酸化セリウム粒子において二次粒子径が  $3\mu\text{m}$  以上の粒子含有率が 1% 以下である、酸化セリウム粒子、分散剤および水を含む CMP 研磨剤に関する。また、本発明は、酸化セリウム粒子において二次粒子径が  $3\mu\text{m}$  以上の粒子含有率が 1% 以下である、酸化セリウム粒子、分散剤および水を含む CMP 研磨剤を研磨定盤上の研磨パッドに供給することにより、酸化セリウム粒子の酸化珪素絶縁膜表面への付着を抑制し、酸化珪素絶縁膜が形成された半導体チップである基板の被研磨面と研磨パッドを相対運動させて研磨することを特徴とする基板の研磨方法に関する。

【0006】上記の CMP 研磨剤を用いて層間絶縁膜の平坦化やシャロートレンチ分離を行うと、研磨傷が被研磨面上に発生する。研磨は酸化セリウム粒子が被研磨面に接触することで進行する。このとき一次粒子が摩砕され微粒子となり、活性比表面積が大きくなるため高速に研磨が行われると思われる。粒子径が大きいと、摩砕されづらく、研磨傷発生の原因になると考えられる。そこで、粒径  $3\mu\text{m}$  以上の大粒子をほとんど含まない酸化セリウム粒子を分散させた研磨剤を用いることにより、被研磨面に研磨傷をつけることなく研磨を行うことが可能となる。

## 【0007】

【発明の実施の形態】一般に酸化セリウムは、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、蔞酸塩のセリウム化合物を酸化することによって得られる。TEOS-CVD 法等で形成される酸化珪素膜の研磨に使用する酸化セリウム研磨剤は、一次粒子径が大きく、かつ結晶ひずみが少ないほど、すなわち結晶性がよいほど高速研磨が可能であるが、研磨傷が入りやすい傾向がある。そこで、本発明で用いる酸化セリウム粒子は、その製造方法を限定するものではないが、酸化セリウム一次粒子径の平均値は  $5\text{nm}$  以上  $300\text{nm}$  以下であることが好ましい。ここで一次粒子とは、SEM (走査型電子顕微鏡) で測定して観察される、粒界に囲まれた結晶子に相当する粒子のことをいう。また、半導体チップ研磨に使用することから、アルカリ金属およびハロゲン類の含有率は酸化セリウム粒子

中10ppm以下に抑えることが好ましい。

【0008】上記の方法により製造された酸化セリウム粒子は凝集しやすいため、機械的に粉砕することが好ましい。粉砕方法として、ジェットミル等による乾式粉砕や遊星ビーズミル等による湿式粉砕方法が好ましい。ジェットミルは例えば化学工業論文第6巻第5号(1980)527～532頁に説明されている。

【0009】CMP研磨剤は、上記方法にて作製した酸化セリウム粒子、分散剤および水を含んでなる組成物を分散させることによって得られる。

【0010】酸化セリウム粒子の濃度に制限はないが、分散液の取り扱いやすさから、0.5重量%以上20重量%以下の範囲が好ましく、1重量%以上10重量%以下の範囲がより好ましく、1.5重量%以上5重量%以下の範囲が特に好ましい。

【0011】分散剤としては、半導体素子研磨に使用することからナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属およびハロゲン、イオウの含有率を10ppm以下に抑えることが好ましいので、例えば、共重合成成分としてのアクリル酸アンモニウム塩を含む高分子分散剤が好ましい。分散剤添加量は、スラリー中の粒子の分散性および沈降防止、さらに研磨傷と分散剤添加量との関係から酸化セリウム粒子100重量部に対して、0.01重量部以上5.0重量部以下の範囲が好ましい。分散剤の重量平均分子量は100～50000が好ましく、1000～10000がより好ましい。分散剤の分子量が100未満の場合は、酸化珪素膜あるいは窒化珪素膜を研磨するときに、十分な研磨速度が得られず、分散剤および高分子添加剤の分子量が5000を超えた場合は、粘度が高くなり、CMP研磨剤の保存安定性が低下するからである。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定し、標準ポリスチレン換算した値である。

【0012】これらの酸化セリウム粒子を水中に分散させる方法としては、通常の攪拌機による分散処理のほかにホモジナイザー、超音波分散機、湿式ボールミルなどを用いることができる。

【0013】こうして作製されたCMP研磨剤中の酸化セリウム粒子の二次粒子径の中央値は、0.01～1.0 $\mu$ mであることが好ましく、0.03～0.5 $\mu$ mであることがより好ましく、0.05～0.3 $\mu$ mであることが特に好ましい。二次粒子径の中央値が0.01 $\mu$ m未満であると研磨速度が低くなりすぎ、1.0 $\mu$ mを超えると被研磨膜表面に研磨傷が生じやすくなるからである。CMP研磨剤中の酸化セリウム粒子の二次粒子径の中央値は、光子相関法、例えば、粒度分布計(Malvern Instruments製、Mastersizer 3000HS)で測定することができる。

【0014】CMP研磨剤中の酸化セリウム粒子において、二次粒子径が3 $\mu$ m以上の粒子含有率は、1%以下

であることが好ましく、0.3%以下であることがより好ましく、0.1%以下であることが特に好ましい。二次粒子径が3 $\mu$ m以上の粒子含有率が1%を超えると、研磨傷が発生しやすくなる。二次粒子径が3 $\mu$ m以上の粒子含有率は、上述した光子相関法により得られる粒径分布に基づき、粒子数を比較して算出される。なお、CMP研磨剤中の酸化セリウム粒子において、二次粒子径が3 $\mu$ m以上の粒子含有率を1%以下とする方法に特に制限はないが、例えば、作製した酸化セリウム研磨剤を孔径3 $\mu$ m以下のフィルタ等を通してろ過する方法が挙げられる。

【0015】研磨剤のpHは、3以上9以下であることが好ましく、5以上8以下であることがより好ましい。pHが3より小さいと化学的作用力が小さくなり、研磨速度が低下する。pHが9より大きいと化学的作用が強すぎ被研磨面が皿上に溶解(ディッシング)するおそれがある。

【0016】CMP研磨剤が使用される無機絶縁膜の作成方法として、低圧CVD法、プラズマCVD法等が挙げられる。低圧CVD法による酸化珪素膜形成は、Si源としてモノシラン:SiH<sub>4</sub>、酸素源として:O<sub>2</sub>を用いる。このSiH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>系酸化反応を400℃以下の低温で行わせることにより得られる。場合によっては、CVD後1000℃またはそれ以下の温度で熱処理される。

【0017】プラズマCVD法は、通常の熱平衡下では高温を必要とする化学反応が低温でできる利点を有する。プラズマ発生法には、容量結合型と誘導結合型の2つが挙げられる。反応ガスとしては、Si源としてSiH<sub>4</sub>、酸素源としてN<sub>2</sub>Oを用いたSiH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>O系ガスとテトラエトキシシラン(TEOS)をSi源に用いたTEOS-O<sub>2</sub>系ガス(TEOS-プラズマCVD法)が挙げられる。基板温度は250℃～400℃、反応圧力は67～400Paの範囲が好ましい。このように、本発明の酸化珪素膜にはリン、ホウ素等の元素がドーブされていても良い。同様に、低圧CVD法による窒化珪素膜形成は、Si源としてジクロロシラン:SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、窒素源としてアンモニア:NH<sub>3</sub>を用いる。このSiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>系酸化反応を900℃の高温で行わせることにより得られる。プラズマCVD法は、反応ガスとしては、Si源としてSiH<sub>4</sub>、窒素源としてNH<sub>3</sub>を用いたSiH<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub>系ガスが挙げられる。基板温度は300℃～400℃が好ましい。

【0018】基板として、半導体基板すなわち回路素子と配線パターンが形成された段階の半導体基板、回路素子が形成された段階の半導体基板等の半導体基板上に酸化珪素膜層あるいは窒化珪素膜層が形成された基板が使用できる。このような半導体基板上に形成された酸化珪素膜層あるいは窒化珪素膜層を上記CMP研磨剤で研磨することによって、酸化珪素膜層表面の凹凸を解消し、

半導体基板前面に渡って平滑な面とすることができる。また、シャロー・トレンチ分離にも使用できる。シャロー・トレンチ分離に使用するためには、酸化珪素膜研磨速度と窒化珪素膜研磨速度の比、酸化珪素膜研磨速度/窒化珪素膜研磨速度が10以上であることが必要である。この比が10未満では、酸化珪素膜研磨速度と窒化珪素膜研磨速度の差が小さく、シャロー・トレンチ分離をする際、所定の位置で研磨を停止することができなくなるためである。この比が10以上の場合は窒化珪素膜の研磨速度がさらに小さくなって研磨の停止が容易になり、シャロー・トレンチ分離により好適である。また、シャロー・トレンチ分離に使用するためには、研磨時に傷の発生が少ないことが必要である。

【0019】ここで、研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダーと研磨布(パッド)を貼り付けた、回転数が変更可能なモータを取り付けてある常盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。また、研磨布にはCMP研磨剤がたまるような溝加工を施すことが好ましい。研磨条件に制限はないが、定盤の回転速度は半導体基板が飛び出さないように200rpm以下の低回転が好ましく、半導体基板にかかる圧力は研磨後に傷が発生しないように100kPa(1000gf/cm<sup>2</sup>)以下が好ましい。研磨している間、研磨布にはスラリーをポンプ等で連続的に供給する。この供給量に制限はないが、研磨布の表面が常にスラリーで覆われていることが好ましい。

【0020】研磨終了後の半導体基板は、流水中で良く洗浄後、スピンドライヤー等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。このようにして平坦化されたシャロー・トレンチを形成した後、酸化珪素絶縁膜層の上に、アルミニウム配線を形成し、その配線間及び配線上に再度上記方法により酸化珪素絶縁膜を形成後、上記CMP研磨剤を用いて研磨することによって、絶縁膜表面の凹凸を解消し、半導体基板全面に渡って平滑な面とする。この工程を所定数繰り返すことにより、所望の総数の半導体を製造する。

【0021】本発明のCMP研磨剤は、半導体基板に形成された酸化珪素膜だけでなく、所定の配線を有する配線盤に形成された酸化珪素膜、ガラス、窒化珪素等の無機絶縁膜、ポリシリコン、Al、Cu、Ti、TiN、W、Ta、TaN等を主として含有する膜、フォトマスク・レンズ・プリズム等の光学ガラス、ITO等の無機導電膜、ガラス及び結晶質材料で構成される光集積回路・光スイッチング素子・光導波路、光ファイバーの端面、シンチレータ等の光学用単結晶、固体レーザー単結晶、青色レーザーLED用サファイヤ基板、SiC、GaP、GaAs等の半導体単結晶、磁気ディスク用ガラス

基板、磁気ヘッド等を研磨することができる。

#### 【0022】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

##### 実施例1

(酸化セリウム粒子の作製)炭酸セリウム水和物2kgを白金製容器に入れ、800℃の空气中で2時間焼成することにより黄白色の粉末を約1kg得た。この粉末をX線回折法で相同定を行ったところ酸化セリウムであることを確認した。焼成粉末粒子径は30~100μmであった。さらに、得られた酸化セリウム粉末1kgを、ジェットミルを用いて乾式粉碎し、酸化セリウム粒子を得た。

【0023】(酸化セリウムスラリーの作製)上記作製した酸化セリウム粒子1000gとポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液(40重量%)40gと脱イオン水8960gを混合し、攪拌しながら超音波分散を10分間施した。得られたスラリーを1μmのデプスフィルターでろ過した。スラリー粒子をレーザー回折式粒度分布計(Malvern Instruments製、Master sizer 3000HS)を用い、屈折率:1.9285、光源:He-Neレーザ、吸収0の条件で、原液について測定した結果、二次粒子径の平均値は200nmであった。また、二次粒子径分布から求まる、二次粒子径が3μm以上の粒子含有率は、0.2%であった。

【0024】(層間絶縁膜の研磨)200mmSiウエハ上にTEOS-プラズマCVD法で酸化珪素絶縁膜を1.0μmの厚さで形成した。このウエハをホルダーにセットし、多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッドを貼り付けた定盤上に、絶縁膜面を下にしてホルダーを載せ、さらに加工圧力が30kPaになるように重しを載せた。上記のスラリーを脱イオン水で5倍に希釈したスラリー(固形分:1重量%)を容器に入れ、攪拌しながらポンプで配管を通じて定盤上に供給できるようにした。このとき、容器、配管内ともに沈降は見られなかった。定盤上にスラリーを50ml/minの速度で滴下しながら、定盤を50rpmで90秒間回転させ、絶縁膜を研磨した。研磨後ウエハをホルダーから取り外して、純水を流しながら、PVAスポンジブラシで洗浄した。洗浄後、ウエハをスピンドライヤーで水滴を除去した。光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚変化を測定した結果、この研磨により酸化珪素膜は720nm(研磨速度:360nm/min)、窒化珪素膜は20nm(研磨速度:10nm/min)の膜厚減少を示した。研磨速度比は36であった。また、光学顕微鏡を用いて絶縁膜表面を観察したところ、明確な傷は見られなかった。

#### 【0025】

【発明の効果】本発明により酸化セリウム粒子、分散剤及び水を含むCMP研磨剤を提供することができる。また、このCMP研磨剤を用いて、被研磨膜上に研磨傷が発生することなく高速研磨し、高平坦化することが可能

7

8

な基板の研磨方法を適用できる。

10

20

30

40

50